

О- 798141

Кан Василий Евгеньевич



**Оптические свойства
наноструктурированных углерода и кремния,
композитов на их основе**

**Специальность 01.04.07
«Физика конденсированного состояния»**

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Омск - 2012

Работа выполнена в Омском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Болотов Валерий Викторович

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н., профессор В.А. Пустоваров

к.ф.-м.н., доцент В.А. Володин

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится «07» декабря 2012 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: РФ, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал заседаний Учёного совета (ауд. II)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Реферат разослан «01» ноября 2012 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000785589

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Г.И. Пилипенко'.

/Г.И. Пилипенко/

Общая характеристика работы**Актуальность темы**

Наноструктурированные функциональные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с широкими перспективами их применений. В частности, проблемы миниатюризации и интегрирования микроэлектронных сенсоров со средствами электронного обрамления в пределах кремниевой технологии ставят задачи использования в качестве чувствительных сред наноструктурированных материалов с развитой поверхностью. К таким материалам относятся слои углеродных нанотрубок (УНТ) и пористого кремния (ПК). Нанопористые кремниевые и углеродные структуры, благодаря ряду уникальных физических и химических свойств являются привлекательными объектами для фундаментальных и прикладных исследований [1, 2]. В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из наиболее интенсивно изучаемых наноструктурированных материалов. Электронная структура углеродных нанотрубок чувствительна как к физической, так и химической адсорбции, в частности, это вызывает изменение проводимости. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок могут изменяться при введении определенного типа дефектов, например, легирующих примесей, и являются специфическими по отношению к разным типам химических реагентов. К настоящему времени известно довольно много исследований по созданию газовых сенсоров, основанных на УНТ (см., например, [3]), однако абсолютное большинство работ выполнено с использованием порошковых технологий или приводятся результаты исследований на индивидуальных нанотрубках, что мало применимо в условиях массового производства интегрированных микроэлектронных сенсоров.

Другим перспективным материалом для создания интегрированных сенсорных структур является пористый кремний (ПК). Слои ПК показывают высокую чувствительность к сорбции газов [2], но деградируют при нахождении в атмосфере. Сенсорные свойства слоев ПК довольно хорошо исследованы, однако физические процессы при этом изучены недостаточно. В этой связи значительный интерес представляют нанокompозитные структуры, где пористые материалы (слои УНТ, пористый кремний) являются матрицей-носителем чувствительных сред, в частности, окислов металлов (SnO_x , VO_x и др., [4, 5]). Ожидается, что исследования в данном направлении позволят решить основные проблемы – повышение чувствительности при уменьшении геометрических размеров элементов, селективности, возможности построения интегрированных микро- и наносенсоров.

Цели и задачи исследования

Целью работы является исследование оптическими методами механизмов формирования и свойств нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок, пористого кремния и окислов металлов, процессов адсорбции-десорбции в слоях углеродных нанотрубок, пористого кремния и нанокompозитов.

Для достижения указанных целей необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследовать методом комбинационного рассеяния света (КРС), структурными методами фракционный состав слоев углеродных нанотрубок и характеристики индивидуальных УНТ, полученных методом CVD на структурах SiO_2/Si при использовании катализаторов в виде слоев металла и мелкодисперсных частиц.

2. Исследовать методом КРС изменение структуры УНТ при формировании слоев нанокompозита УНТ/ SnO_x магнетронным напылением и методом CVD.

3. Методом ИК-поглощения и люминесценции исследовать дефекты, процессы адсорбции и десорбции в свободных пленках пористого кремния (ПК) и структурах por-Si/Si .

4. Исследовать методом ИК-поглощения процессы адсорбции и десорбции в слоях нанокompозита нанокристаллический кремний - SnO_x (nc-Si/SnO_x).

Научная новизна

1. Исследованы слои азотсодержащих УНТ на структурах SiO_2/Si , синтезированные с применением различных типов катализаторов - слоев металла и в мелкодисперсном состоянии, определены структурные особенности и оптимальные режимы получения сплошных слоев УНТ с захороненными металлическими электродами.

2. Установлены различия в механизмах формирования слоев нанокompозита УНТ/ SnO_x при получении методами магнетронного напыления и CVD. Установлено, что при формировании слоя нанокompозита УНТ/ SnO_x методом магнетронного напыления изменяются свойства индивидуальных нанотрубок, а при осаждении олова методом CVD происходит изменение свойств слоя в целом.

3. Показано, что экспозиция слоев ПК в парах этанола сопровождается ростом числа адсорбированных на поверхности пор гидроксильных групп (ОН), приводящей к изменению электрофизических свойств элементов скелетона – нанокристаллов Si.

4. Предложен механизм наблюдаемого увеличения концентрации свободных дырок в слое нанокompозита por-Si/SnO_x при адсорбции NO_2 . Показано, что рост концентрации дырок обусловлен, вероятно, уменьшением концентрации оборванных связей кремния (P_b)⁺ при взаимодействии с отрицательно заряженными молекулами (NO_2)⁻.

5. Определена природа околосредовой фотолюминесценции в структурах por-Si/Si , возникающая при термообработках. Установлено, что фотолюминесценция обусловлена кислородными термодонорами в подложке кремния.

Практическая значимость

1. Полученные данные по изменению концентрации свободных носителей заряда в слоях ПК и нанокompозита por-Si/SnO_x при экспозиции в парах этанола и в атмосфере, содержащей NO_2 , имеют практическое значение при разработке газовых интегрированных микро- и наносенсоров.

2. Результаты исследований по формированию различных типов нанокompозитов УНТ/ SnO_x на слоях УНТ в зависимости от метода нанесения SnO_x (магнетронное напыление, CVD) открывают возможности формирования наносенсоров либо на индивидуальных функционализированных УНТ, либо на слоях массивов УНТ.

3. Установление природы околослойной люминесценции в структурах por-Si/Si позволяет с высокой чувствительностью определять содержание термодиффектов в Si и проводить оценку концентрации кислорода в приповерхностных слоях кремния.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При формировании нанокompозита УНТ/ SnO_x методом магнетронного напыления в результате процессов интеркаляции и декорирования поверхности УНТ изменяются свойства индивидуальных нанотрубок в слое УНТ. В процессе осаждения оксида олова методом CVD в пористой структуре слоя УНТ формируется объемная структура оксида олова в межтрубочном пространстве, за счет чего изменяются свойства слоя в целом.

2. Увеличение ИК-поглощения на свободных носителях заряда (дырках) в слоях ПК и композитах por-Si/SnO_x при экспозиции в парах этанола и атмосфере, содержащей молекулы NO_2 , обусловлено ростом концентрации свободных дырок при изменении концентрации заряженных дефектов на поверхности элементов скелетона – оборванных связей (P_b^+ -центров).

3. Околослойная ИК-фотолюминесценция (при $\lambda=1,08$ мкм) в структурах por-Si/Si обусловлена наличием в приповерхностных слоях кремния термодиффектов - кислородных термодоноров,

Личный вклад соискателя в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач, подготовке экспериментов и образцов для исследований, в проведении оптических исследований, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, участии в написании научных статей в составе авторского коллектива и подготовке их к опубликованию.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 47 печатных работ, в том числе 10 статей в реферируемых научных журналах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и совещаниях: Вторая международная конференция по физике электронных материалов ФИЭМ-05 (Калуга, 2005), Конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов ПДММ (Владивосток, 2005, 2006), Международная конференция. «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2005, 2006, 2009), III Российское совещание по росту кристаллов и плёнок и исследование их физических свойств и структурного совершенства, Кремний 2006 (Красноярск, 2006), Российская школа-конференция молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения» (Белгород, 2006), IV Всероссийская научная молодёжная конференция «Под знаком «Сигма» (Омск, 2007), Международная конференция и

школа молодых ученых «Кремний» (Черноголовка, 2008, Нижний Новгород, 2010, Москва, 2011, Санкт-Петербург, 2012), IV Международная конференция и III школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Москва, 2007), I международная школа-семинар по фундаментальным проблемам микро- и наносистемной техники (Новосибирск, 2008), Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург, 2009), 25th International Conference on Defects in Semiconductors ICDS-25 (Санкт-Петербург, 2009), IX Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники-2009» (Новосибирск-Томск, 2009).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения и библиографического списка. Содержит 107 страниц, 37 рисунков на 6 страницах, 9 таблиц на 2 страницах, 139 библиографических ссылок на 16 страниц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы и ее задачи, приведены выносимые на защиту положения, отмечена научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященной особенностям оптических свойств слоев наноструктурированных кремния и углерода.

В данной главе описаны характерные полосы КРС и ИК-поглощения на колебательных модах в наноструктурированном кремнии и углероде, их происхождение и взаимосвязь с модификациями материала. Приведены методы оценки характерных размеров нанообъектов по положению характерных полос в спектрах КРС, а также других характеристик слоев, таких как содержание примесных фаз в слоях УНТ и размеры нанокристаллитов кремния. Представлен обзор современных исследований свойств композитов на основе наноструктурированных кремния и углерода.

Вторая глава является методической. В ней описываются методики синтеза слоев ПК и УНТ, методы получения слоев нанокompозитов на их основе при использовании методов магнетронного напыления (МН) и CVD. Описаны методики спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопии фотolumинесценции (ФЛ) и ИК-поглощения, термообработок, экспериментов по исследованию влияния адсорбции и десорбции газов на оптические свойства слоев ПК и нанокompозита nc-Si/SnO_x .

В третьей главе представлены результаты исследования оптическими методами механизмов формирования, структуры и адсорбционных свойств слоев УНТ, ПК и нанокompозитов на их основе.

Первый параграф третьей главы посвящен исследованиям оптическими и структурными методами фракционного состава слоев углеродных азотсодержащих нанотрубок и характеристик индивидуальных нанотрубок, полученных методом CVD на структурах SiO_2/Si , с использованием объемного ка-

тализатора - Fe, (серия 1), комбинации объемного катализатора и слоя Ni (серия 2), а также чистого слоя Ni (серия 3) [A1].

При разработке газовых сенсоров на основе слоев УНТ необходимо создание электрических контактов к углеродному слою. Перспективным в этой связи представляется получение слоев УНТ, синтезированных на слое металла, играющего роль как проводящего контакта, так и катализатора. При этом необходимо изучение структурных и электрофизических свойств полученных слоев УНТ в областях синтеза с различными катализаторами. Решение поставленной задачи позволит получать сплошные слои УНТ с захороненными контактами для создания газовых микро- и наносенсоров.

В области RBM-колебаний ($200\text{--}350\text{ см}^{-1}$) спектров КРС образцов, полученных в присутствии Fe (образцы серий 1 и 2, Рис. 1), наблюдаются несколько пиков, наиболее интенсивный из которых имеет максимум при 287 см^{-1} . В спектрах образцов, полученных в присутствии только Ni, данная полоса не обнаружена. Полоса RBM характерна для ОУНТ, однако данные ПЭМ и РЭМ свидетельствуют о присутствии в слое многостенных УНТ (МУНТ) [A2]. Дополнительные исследования показали, что при термических и химических воздействиях положение рассматриваемых полос не меняется, их положение и полуширина отличается от полос оксидов железа, находящихся в этом же диапазоне. Исследования в ПЭМ показали наличие в слое МУНТ с внешним диаметром 5 нм и менее, что дает нам основания предполагать, что данная полоса может относиться именно к RBM в МУНТ. Известно [6], что полоса RBM может проявляться и в спектрах МУНТ. В этом случае в области RBM проявляются колебания атомов углерода на внутренних оболочках МУНТ при этом оценки диаметра дают величины 0,82-1,34 нм.

Спектры КРС образцов серии 1 в диапазоне $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ говорят о высокой степени упорядочения структуры УНТ в данных образцах. В спектре КРС образцов серии 2 наблюдаются признаки большого содержания разупорядоченного микрокристаллического графита, а также дефектов графеновой структуры. Образцы серии 3 имеют высокую степень дефектности. При анализе спектра КРС образцов из серии 1 необходимо отметить сложную форму G-полосы, которую можно разложить на компоненты – G^- и G^+ -полосы (см. вставку на рис. 1), форма и положение которых

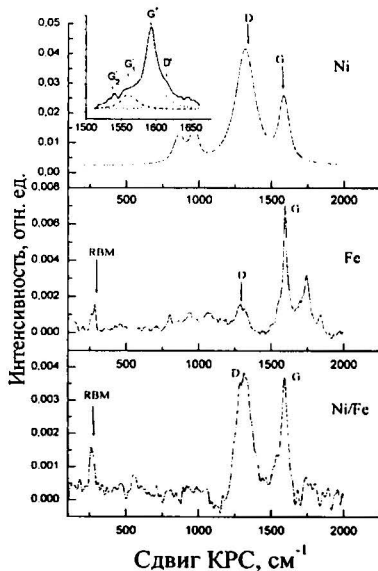


Рис. 1. Спектры КРС слоев УНТ, полученных на различных катализаторах. Сверху вниз: серия 3, серия 1 и серия 2. На вставке: разложение G-полосы в спектре КРС образцов из серии 1 на компоненты

позволяют предположить наличие в слое нанотрубок с полупроводниковым типом проводимости [6, A2].

Выводы, сделанные на основе результатов исследований слоев УНТ методом спектроскопии КРС подтверждаются результатами исследования морфологии слоев [A1, A2]. Исследования слоя МУНТ методами ПЭМ, РЭМ и рентгеновского структурного анализа показывают растущую разупорядоченность слоя УНТ (присутствие дефектов структуры нанотрубок, а также примесных фаз углерода) при переходе от объемного катализатора (серия 1) к слою никеля в качестве катализатора (серия 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены сплошные слои УНТ в латеральных структурах с зонами различных катализаторов и с захороненными металлическими контактами (зона пленочного катализатора – слоя Ni). В полученных слоях присутствуют многостенные нанотрубки с полупроводниковым характером проводимости. Слои УНТ, синтезированные с использованием только объемного катализатора, содержат меньше микрокристаллического графита по сравнению с образцами, синтезированными с использованием комбинированного катализатора. Более дефектную структуру имеют образцы, синтезированные при использовании в качестве катализатора тонких пленок Ni [A1, A2].

Параграф 2 третьей главы посвящен исследованию методом КРС слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x при формировании магнетронным напылением (МН) и методом CVD [A2].

Спектроскопия КРС слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных различными методами, показала отличие механизмов их формирования. Спектры КРС слоев композита МУНТ/SnO_x, полученных методом CVD, не претерпели значительных изменений по сравнению со спектрами исходных слоев МУНТ (см. рис. 2, кривая 2.). Такое поведение спектров возможно при слабом взаимодействии слоя МУНТ, играющего роль пористой матрицы при создании нанокompозита, и объемной сверхсетки, образуемой оксидом олова.

В спектре КРС слоев нанокompозита УНТ/SnO_x, полученных методом МН с последующим окислением (рис. 2, кривая 3), RBM-моды не наблюдаются. Положение D-полосы не изменилось, однако ее полуширина увеличилась от 147 до 165 см⁻¹. Полуширина G-полосы возросла с 17 до 102 см⁻¹. Спектры КРС нанокompозита, полученного методом МН свидетельствуют о значительном изменении структуры отдельных нанотрубок в процессе синтеза нанокompозита. Изменения полуширин D- и G-полос свидетельствуют о росте дефектности нанотрубок при напылении олова. Можно предположить, что вероятным механизмом, ответственным за гашение радиальной моды колебаний внутренних слоев МУНТ, может служить проникновение атомов олова в междустеночное пространство МУНТ, т.е. процессом интеркаляции. Наличие в слое нанокompозита чистого олова показано методами Оже-спектроскопии и РФЭС [A2]. Присутствие интеркалированных атомов должно приводить к изменению параметров связей и эффективных масс атомов углерода в стенках МУНТ, а как следствие – к сдвигу или гашению полос КРС. Интеркаляция ра-

нее наблюдались в нанотрубоках, графите, фуллеренах для атомов Li, Br, F, I, Ba, Rb, Cs (см., например [7]).

Различие в механизмах формирования слоев нанокompозита, выявленное на основании анализа спектров КРС, подтверждают данные, полученные методами РЭМ и ПЭМ [A2]. Как видно по изображениям в РЭМ (рис. 3а), в случае получения слоев композита МУНТ/ SnO_x методом CVD, SnO_x осаждается в матрице слоя МУНТ, образуя сверхсетку в пористом слое МУНТ. Эта сверхсетка формируется не только на поверхности, но и в глубине слоя МУНТ. В случае получения слоев композита МУНТ/ SnO_x методом МН, атомы олова и SnO_x осаждается равномерно по поверхности нанотрубок, повторяя структуру слоя МУНТ и увеличивая диаметр нанотрубок (рис. 3б).

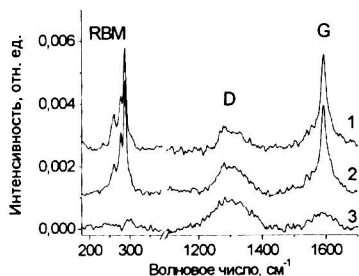


Рис. 2. Спектры КРС композита МУНТ/ SnO_x : 1- исходный слой УНТ; 2 - нанокompозит УНТ/ SnO_x , полученный методом CVD; 3 - нанокompозит УНТ/ SnO_x , полученный методом МН

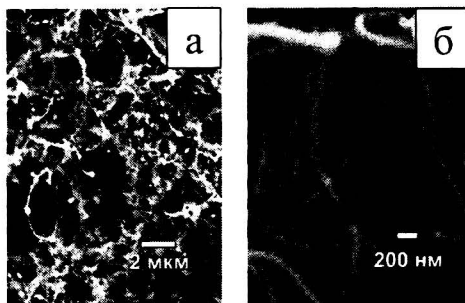


Рис. 3. Морфология слоев нанокompозита МУНТ/ SnO_x , полученных: а) – методом CVD; б) – магнетронным напылением

Предположение о различии механизмов формирования слоев нанокompозита МУНТ/ SnO_x методами МН и CVD подтверждают также результаты Оже-спектроскопии, РФЭС и исследований их электрофизических свойств [A2].

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при формировании нанокompозита МУНТ/ SnO_x методом CVD происходит образование сверхсетки оксида олова в межтрубчатое пространство слоя МУНТ, при этом структура нанотрубок не изменяется. Метод магнетронного напыления формирует слой нанокompозита МУНТ/ SnO_x , в котором индивидуальные МУНТ равномерно покрыты слоем оксида олова и, предположительно, содержат интеркалированные атомы олова.

Параграф 3 третьей главы посвящен изучению методами спектроскопии КРС и ИК-поглощения структуры слоев нанокompозита nc-Si/SnO_x , а также процессов адсорбции и десорбции этанола и NO_2 в слоях ПК и нанокompозита nc-Si/SnO_x [A3, A4].

Результаты исследования структуры слоев нанокompозита nc-Si/SnO_x методами спектроскопии КРС и ИК-поглощения позволяет сделать вывод о том, что нанесение оксида олова методом МН не вносит существенных изменений

в структуру слоя ПК и об относительно малом количестве оксида олова в слое нанокompозита.

При адсорбции NO_2 (концентрация 100 ppm) в спектрах ИК-поглощения свободных слоев ПК появляется монотонная составляющая, вызванная поглощением на свободных носителях заряда – дырках. Кроме того, в ИК-спектрах растут полосы поглощения на Si-O и OH-связях, свидетельствующие о протекающих процессах окисления слоя ПК. При адсорбции NO_2 на слоях нанокompозита nc-Si/SnO_x , полученного магнетронным напылением, также проявляется рост поглощения на свободных дырках (см. рис. 22, кривая 2).

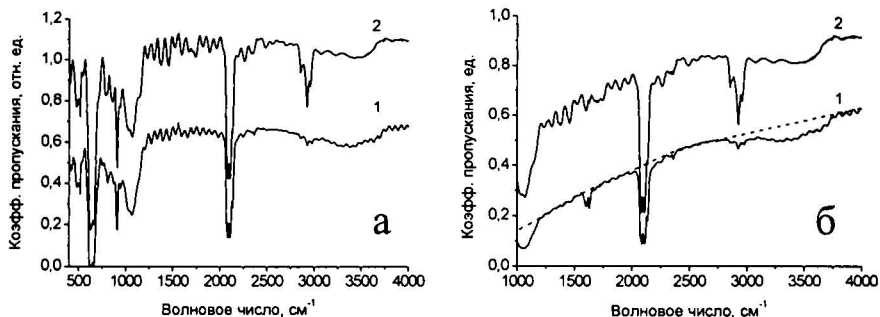


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения: 1 - свободного слоя ПК (50 мкм);
2 - слоя нанокompозита nc-Si/SnO_x , полученного магнетронным напылением.

а – исходные слои, б – при адсорбции NO_2

В слоях нанокompозитов при адсорбции NO_2 не наблюдается выраженного роста поглощения на колебаниях OH- и SiO-групп, что можно объяснить присутствием на поверхности нанокристаллитов кремния слоя оксида олова, выполняющего защитную функцию. Данный вывод подтверждают результаты измерений ИК-поглощения на слоях нанокompозита, выполненные спустя 1 месяц хранения образцов в атмосфере – слои нанокompозита сохранили чувствительность к сорбции NO_2 .

Анализ спектров ИК-поглощения свободных слоев ПК при экспозиции в парах этанола (концентрация 500 ppm) показал рост поглощения на группах $(\text{OH})^-$ и CH_x . При адсорбции этанола в слоях нанокompозита nc-Si/SnO_x , в отличие от слоев ПК, в спектрах ИК-поглощения изменений не наблюдается.

Исследования методами спектроскопии КРС и ИК-поглощения позволяют сделать вывод о том, что в слоях нанокompозита nc-Si/SnO_x не меняется характер взаимодействия кристаллитов кремния с сорбируемыми молекулами. Кластеры оксида олова в структуре слоя нанокompозита nc-Si/SnO_x играют роль защитного покрытия, предотвращающего деградацию, обусловленную естественным окислением кристаллитов кремния, а также являются эффективными центрами адсорбции молекул NO_2 .

Процесс взаимодействия кристаллитов с адсорбированными газами заключается в следующем [2]: оборванные связи на поверхности кристаллитов (P_b -центры) являются центрами захвата носителей заряда. При захвате дырки, P_b -центр приобретает эффективный положительный заряд: $P_b + h^+ \rightarrow P_b^+$ (где h^+ - дырка). При адсорбции молекул или радикалов, несущих отрицательный заряд, происходит образование электрически нейтрального комплекса $(P_b^+ + R)^0$ (где R-радикал или молекула). Это, в свою очередь, приводит к росту концентрации дырок в объеме кристаллитов кремния (элементов скелетона), что отражается в оптических и электронных свойствах нанокристаллического кремния. Оценки, проведенные из спектров ИК-поглощения в соответствии с [2] показали, что при адсорбции NO_2 в слоях ПК и нанокompозита, рост концентрации свободных дырок происходит до величины $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (т.е. вплоть до уровня легирования подложки КДБ-0,005, $p=5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Модель роста концентрации свободных носителей в слоях ПК при адсорбции NO_2 предполагает образовании $(P_b^+ - NO_2)^-$ -пар, что должно приводить к изменению зарядового состояния оборванных связей кремния, а, следовательно, к адекватному изменению числа ЭПР-активных $(P_b)^0$ -центров [2]. Серия экспериментов по исследованию ЭПР-спектров слоев нанокompозита и ПК в атмосфере этанола и NO_2 показала, что при адсорбции этанола число $(P_b)^0$ -центров практически не изменяется, а при адсорбции NO_2 происходит рост интенсивности ЭПР-сигнала слоев нанокompозита и ПК на $(P_b)^0$ -центрах. Это подтверждает вывод об идентичности механизмов взаимодействия слоев нанокompозита и ПК с адсорбированными газами.

Из вышесказанного следует, что процесс взаимодействия газов с поверхностными дефектами влияет на электронные свойства кристаллитов кремния. Исследования влияния адсорбции газов на электрофизические свойства слоев ПК и нанокompозитов были освещены в работах [A3-A5]. Был показан рост концентрации свободных носителей в слоях ПК при адсорбции паров этанола [A4] и в слоях нанокompозита $nc\text{-Si}/SnO_x$ при адсорбции NO_2 [A3, A5].

Таким образом, установлено, что при адсорбции этанола происходит электростатическое взаимодействие групп $(OH)^-$ с положительно-заряженными дефектами на поверхности пор ПК (P_b^+ -центрами), что приводит к уменьшению обедненной зоны в нанокристаллитах p-кремния. В слоях нанокompозита $nc\text{-Si}/SnO_x$ при адсорбции $(NO_2)^-$ происходит образование комплексов $(P_b^+ - NO_2)^0$, приводящее к росту концентрации свободных дырок. Кластеры оксида олова на поверхности нанокристаллов кремния выполняют защитную роль, повышая стабильность структуры, а также являются эффективными центрами адсорбции при экспозиции в NO_2 .

Параграф 4 третьей главы посвящен исследованию методом люминесценции дефектов в структурах $por\text{-Si}/Si$.

При исследованиях методом спектроскопии КРС с использованием ИК-возбуждения ($\lambda=1,064 \text{ мкм}$) структур $por\text{-Si}/Si$, а также нанокompозитов, получаемых на их основе, была зафиксирована широкая полоса люминесценции сложной формы с максимумом около 1,08 эВ [A5]. Наблюдаемая люминес-

ценция значительно осложняет анализ спектров КРС в слое пористого кремния, поэтому была произведена серия экспериментов, направленная на выяснение природы этого явления и его характеризацию.

Выращенный на поверхности кристаллического кремния слой ПК толщиной 50 мкм не вносит существенного вклада в спектр, возбуждаемый ИК-лазером, что подтверждается экспериментами по исследованию структур por-Si/Si после синтеза слоя ПК и после его травливания. В то же время подложка монокристаллического кремния независимо от типа проводимости, содержания кислорода, методов роста, показывает широкую полосу околокраевой ФЛ с максимумом при $E=1,084$ эВ разной интенсивности.

Было обнаружено, что интенсивность ФЛ при термообработках (ТО) нарастает в температурном интервале 400-550 и 700-800 °С, спадает при ТО 600 °С и незначительна после ТО 1050 °С. При повторных ТО температурные диапазоны роста ФЛ совпадают, что говорит о возможном участии термических дефектов в качестве ловушек в процессе излучательной рекомбинации (рис. 5). Термообработки при 1050 °С приводят к уменьшению интенсивности ФЛ по всему объему кристалла, что может быть обусловлено как растворением мелких кислородных образований (аналогичных кислородным термодонарам), так и образованием при термообработке безизлучательных центров рекомбинации, однородно распределенных по объему кристаллов.

Из проведенных исследований следует, что как в процессе выращивания кристаллов различными методами, так и при сопутствующих термических обработках, происходит образование термических дефектов, приводящих к формированию ловушек для неравновесных носителей заряда, опустошение которых приводит к актам излучательной рекомбинации, дающим вклад в околокраевую ФЛ. Совпадение температурного интервала восстановления и отжига дефектов с температурным интервалом формирования и распада кислородосодержащих дефектов - термодоноров первого и второго рода позволяет предположить, что ловушечные состояния создаются кислородосодержащими дефектами, в частности, термодонорами I и II рода, электронные состояния которых расположены в интервале 0.09-0.15 эВ ниже зоны проводимости. Установление природы околокраевой люминесценции в структурах por-Si/Si позволяет с высокой чувствительностью определять содержание термодиффектов в Si и проводить оценку концентрации кислорода в приповерхностных слоях кремния.

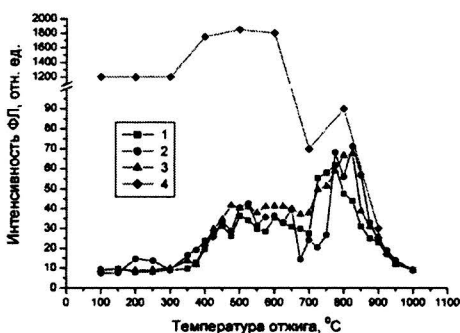


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ от термообработок. Образец КДБ 7.5, изохронный отжиг: 1 — предварительная ТО 1050°С, 1 ч., 2 - предварительная ТО 1050°С, 1.5 ч., 3 - предварительная ТО 1050°С, 2 ч.; 4 - исходный материал

Основные результаты и выводы

1. Слои УНТ, синтезированные на слоях SiO_2 в структурах SiO_2/Si с использованием объемного катализатора (Fe) содержат меньше микрокристаллического графита по сравнению с образцами, синтезированными с использованием комбинированного катализатора – пленка Ni/объемный катализатор Fe. Более дефектную структуру имеют образцы, синтезированные при использовании в качестве катализатора тонких пленок Ni.

2. При формировании нанокомпозита МУНТ/ SnO_x методом CVD происходит формирование объемной структуры оксида олова в межтрубочном пространстве слоя МУНТ, при этом структура нанотрубок не изменяется. Метод магнетронного напыления формирует слой нанокомпозита МУНТ/ SnO_x , в котором индивидуальные МУНТ равномерно покрыты островками оксида олова и, вероятно, содержат интеркалированные атомы олова.

3. Методом CVD в едином технологическом процессе получены сплошные слои МУНТ на латеральных структурах SiO_2/Si , содержащих области с различными катализаторами. Полученные результаты позволяют формировать захороненные металлические контакты к слоям УНТ для создания приборных структур.

4. При адсорбции этанола происходит взаимодействие групп $(\text{OH})^-$ с положительно-заряженными дефектами на поверхности пор ПК (P_b^+ -центрами), что приводит к увеличению концентрации свободных дырок в нанокристаллах кремния.

5. В слоях нанокомпозита nc-Si/ SnO_x при адсорбции NO_2 происходит образование комплексов $(P_b^+-\text{NO}_2^-)$, приводящее к увеличению концентрации свободных дырок. Кластеры оксида олова на поверхности нанокристаллов кремния являются эффективными центрами адсорбции для молекул $(\text{NO}_2)^-$ и выполняют защитную роль, повышая стабильность структуры. Полученные нанокомпозитные слои обладают высокой чувствительностью к адсорбции молекул NO_2 .

6. Установлено, что кислородосодержащие дефекты, в частности, термодоноры I и II рода создают ловушки для неравновесных носителей заряда, опустошение которых приводит к излучательной рекомбинации, дающей вклад в околосветовую ФЛ.

Основные публикации по теме диссертации:

A1. Кан В.Е. / Влияние катализатора на структурные и электрофизические характеристики слоев азотсодержащих углеродных нанотрубок, полученных методом газофазного синтеза. / В.В. Болотов, В.Е. Кан, Н.А. Давлеткильдеев, И.В. Пономарева, О.В. Кривоzubов, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов // Перспективные материалы. – 2009. – №3. – С.24-29.

A2. Кан В.Е. / Механизмы формирования слоев нанокомпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и нестехиометрического оксида олова. / В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк,

И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев // ФТТ. – 2012. – Т.54, Вып. 1. – С. 154-161.

А3. Кан В.Е. / Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния. / В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, В.Е. Росликов, В.Е. Кан, И.В. Пономарева, С.Н. Несов // ФТП. – 2009. – Т. 43, Вып. 7. – С. 957-960.

А4. Кан В.Е. / Получение слоев нанокompозита por-Si/SnO_x для газовых микро- и наносенсоров. / В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева // ФТП. – 2011. – Т. 45, Вып. 5 – С.702-707.

А5. Bolotov, V.V. Nanocomposite por-Si/SnO_x layers formation for gas microsensors. / V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, V.E. Roslikov, E.A. Kurdyukova, Yu.A. Sten'kin, R.V. Shelyagin, E.V. Knyazev, V.E. Kan, I.V. Ponomareva // Materials Science and Engineering B.- 2012.- N.177.- P.1-7.

А6. Кан В.Е. / Инфракрасная люминесценция в термообработанном кремнии. В.В. Болотов, В.Е. Кан // ФТП. – 2009. – Т. 43, Вып. 1. – С. 31-33.

Цитируемая литература

1. Dresselhaus, M. S. Phonons in carbon nanotubes. / M.S. Dresselhaus, , P.C. Eklund // Advances in Physics.- 2000.- V. 49, N. 6.- P. 705-814.
2. Осминкина, Л.А. / Роль примеси бора в активации свободных носителей заряда в слоях пористого кремния при адсорбции акцепторных молекул. Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ФТП. – 2005. - Т.39, Вып. 3. –С. 365-368.
3. Kaul, Anupama B. Gas sensing with long, diffusively contacted single-walled carbon nanotubes. / Anupama B. Kaul // Nanotechnology.- 2009.- V. 20.- P. 155501(1)-155501(6).
4. Yang, An. Room temperature gas sensing properties of SnO_2 /multiwall-carbon-nanotube composite nanofibers. / An Yang, Xiaoming Tao, Rongxing Wang, Shuncheng Lee, Charles Surya // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 133110(3).
5. Angelucci, R. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication. / R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani // Sensors and Actuators . – 1999. – V. 74. - P. 95–99.
6. Jorio, A. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. / A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // New Journal of Physics. – 2003. – V.5. – P. 139.1-139.17.
7. Романенко, А.И. Транспортные и магнитные свойства многослойных углеродных нанотрубок до и после интеркалирования бромом. / А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, Н.Ф. Юданов, С. Dong, Y. Ni // ФТТ.- 2002.- Т. 44, Вып. 4.- С.634-637.

10~

Подписано в печать 26.10.2012
Формат 60х84/16. Бумага писчая.
Оперативный способ печати.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 608

Отпечатано в «Полиграфическом центре КАН»
тел. (3812) 24-70-79, 8-904-585-98-84.
Е-mail: ps_kan@mail.ru
644050, г. Омск, ул. Красный Путь, 30
Лицензия ПЛД № 58-47 от 21.04.97